

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B01J 20/32, B01D 67/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/03317 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1991 (21.03.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01501 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 1990 (06.09.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 29 645.8 6. September 1989 (06.09.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SARTORIUS AG [DE/DE]; Weender Landstrasse 94-108, D-3400 Göttingen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : DEMMER, Wolfgang [DE/DE]; Lindenbreite 11, D-3400 Göttingen (DE). HÖRL, Hans-Heinrich [DE/DE]; Breslauer Strasse 5, D-3406 Bovenden (DE). NUSSBAUMER, Dietmar [AT/DE]; Im Tale 1, D-3400 Göttingen (DE). WEISS, Abdul, Razak [SY/DE]; Elly Heuss Knapp Strasse 3, D-3400 Göttingen (DE). WÜNN, Eberhard [DE/DE]; Obere Wiesen 6, D-3400 Göttingen (DE).		(74) Anwälte: HERTEL, Werner usw. ; Isartorplatz 6, D-8000 München 26 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>
(54) Title: MICROPOROUS ADSORBENT (54) Bezeichnung: MIKROPORÖSES ADSORBENS (57) Abstract <p>The device concerns a microporous adsorbent which is characterized by a membrane filter whose outer and inner surfaces are provided with a grafted-on coating of polymers modified with a reactive textile dye and containing a hydroxyl group. This adsorbent offers the advantage of a significantly higher adsorption capacity than previous known adsorbents, in particular granular microporous adsorbents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein mikroporöses Adsorbens, das gekennzeichnet ist durch ein Membranfilter, dessen äußere und innere Oberflächen mit einer aufgepfropften Schicht aus einem hydroxylgruppenhaltigen mit einem reaktiven Textilfarbstoff modifizierten Polymeren versehen sind. Dieses Adsorbens besitzt gegenüber den bisher bekannten Adsorbentien, insbesondere den körnigen mikroporösen Adsorbentien, den Vorteil einer wesentlich höheren Adsorptionskapazität.</p>		

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Mikroporöses Adsorbens

Die Erfindung betrifft ein mikroporöses Adsorbens, das zur adsorptiven Stofftrennung geeignet ist.

Adsorptive Stofftrennungen wurden bisher beispielsweise unter Verwendung von körnigen mikroporösen Adsorbentien durchgeführt, die aufgrund ihres mikroporösen Aufbaus eine hohe wirksame Oberfläche und damit Adsorptionskapazität besitzen. Es war ferner bekannt, diese mikroporösen körnigen Adsorbentien mit reaktiven Textilfarbstoffen zu modifizieren, die jedoch größtenteils in der Matrix des Polymerbasismaterials eingeschlossen sind und nur in geringem Ausmaße an der inneren und äußeren Oberfläche der porösen Körner für eine Adsorption zur Verfügung stehen.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein mikroporöses Adsorbens zu schaffen, dessen innere und

1

äußere Oberflächen mit einer adsorptionsfähigen Schicht in
möglichst hoher Dicke und Dichte überzogen sind, wobei in
der Matrix nur kurze Diffusionswege vorliegen, um auch
dadurch eine möglichst hohe Adsorption der abzutrennenden
Stoffe zu gewährleisten.

10

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße mikroporöse
Adsorbens gelöst, welches gekennzeichnet ist durch ein
Membranfilter, dessen äußere und innere Oberflächen mit
einer aufgepfropften Schicht aus einem hydroxylgruppen-
haltigen, mit einem reaktiven Textilfarbstoff modifizierten
Polymeren versehen sind.

15

20

25

Im Gegensatz zu den bisher verwendeten, insbesondere
körnigen, Adsorbentien, befinden sich im Falle des
erfindungsgemäßen Adsorbenses die adsorptionsfähigen
Materialien nur auf den inneren und äußeren Oberflächen des
Membranfilterbasismaterials, wobei aufgrund der flächigen
Struktur dieses Basismaterials auch die Diffusionswege
wesentlich kürzer sind als im Falle der bisher verwendeten
körnigen mikroporösen Materialien, sodaß einerseits aufgrund
der hohen Verfügbarkeit des adsorptionsfähigen Materials auf
den inneren und äußeren Oberflächen des Membranfilterbasen-
materials sowie der gegebenen kurzen Diffusionswege das
erfindungsgemäße Adsorbens wesentlich höhere Adsorptions-
kapazitäten besitzt als die bisher bekannten Materialien.

30

Mikroporöse Polymermembranen lassen sich in Ultra- und
Mikrofiltrationsmembranen einteilen, wobei die ersteren
durch Porengrößen charakterisiert sind, die sie zur
Rückhaltung von Makromolekülen, etwa im Molmassenbereich
zwischen 500 und 1 000 000 Daltons, befähigen, während die

35

1

letzteren wirksame Porengrößen im Bereich zwischen 0,01 und 10 um aufweisen. Diese Membranfilter und ihre Herstellung sind bekannt. Sie können aus beliebigen natürlichen oder synthetischen Materialien, vorzugsweise natürlichen oder synthetischen Polymeren, insbesondere synthetischen Polymeren bestehen. Erfindungsgemäß bestehen die Membranfilter vorzugsweise aus stickstoffhaltigen Polymeren, insbesondere aus aliphatischen oder aromatischen Polyamiden, Polysulfonamiden, Polyurethanen oder Polymeren, die den Stickstoff nicht in der Hauptkette, sondern in der Seitenkette aufweisen.

15

Die inneren und äußeren Oberflächen dieser Membranfilter weisen einen möglichst dicken Überzug aus einer aufgepfropften Schicht aus einem hydroxylgruppenhaltigen, mit einem reaktiven Textilfarbstoff modifizierten Polymeren auf. Das Aufpfropfen dieser Schicht auf den inneren und äußeren Oberflächen der Membranfilter, die insbesondere aus stickstoffhaltigen Polymeren bestehen, erfolgt beispielsweise nach der in den Deutschen Offenlegungsschriften P 39 29 647.4 und P 39 29 648.2 (Patentanmeldungen, die am gleichen Tag wie die vorliegende Anmeldung unter den internen Bearbeitungszeichen S 4365 und S 4364 beim Deutschen Patentamt eingereicht worden sind) beschriebenen Weise, das heißt durch Umsetzen der hydroxylgruppenhaltigen Ausgangsmonomeren mit dem Membranfilter aus einem stickstoffhaltigen Polymeren in Gegenwart eines wasserenthaltenden Mediums, Tetrachlorkohlenstoff sowie eines Reduktionsmittels beziehungsweise in der Weise, daß unter Verwendung von anorganischen oder organischen Hypohalogeniten und/oder organischen N-Halogenderivaten als Halogenierungsmittel Wasserstoffatome an den Stickstoff-

35

1

atomen der Polymermembranen durch Halogenatome ersetzt werden und ein Teil derselben durch Reduktionsmittel in Gegenwart von ethylenisch ungesättigten Monomeren unter radikalischer Aufpfropfung derselben an den Stickstoffatomen entfernt werden und anschließend die verbleibenden Halogenatome durch Reduktionsmittel in Abwesenheit von Monomeren entfernt werden.

5

10

Nach diesen Methoden ist es möglich, gezielt nur eine Pfropfung an den inneren und äußeren Oberflächen der Membranfilter zu bewirken. Die aufgepfropften hydroxylgruppenhaltigen Polymeren können dann in bekannter Weise mit reaktiven Textilfarbstoffen modifiziert werden, die chemisch an den aufgepfropften Polymeren fixiert werden.

15

20

In besonders bevorzugter Weise wird erfindungsgemäß als Textilfarbstoff Cibachronblau F3GA verwendet, es kommen jedoch alle bisher für derartige Adsorptionen verwendete Textilfarbstoffe in Frage, die insbesondere für die gruppenspezifische Bindung von Enzymen geeignet sind. Cibachronblau weist ein spezifisches Bindevermögen für Enzyme auf, insbesondere für Dehydrogenasen, ist jedoch auch geeignet, Albumin von den übrigen Plasmaproteinen abzutrennen.

25

30

Vorzugsweise wird als hydroxylgruppenartiges Monomeres Hydroxyethylmethacrylat verwendet, es kommen jedoch beliebige hydroxylgruppenhaltige Monomere beziehungsweise Mischungen davon zum Aufpfropfen in Frage, beispielsweise diejenigen, die in den beiden genannten Offenlegungsschriften erwähnt sind.

35

1

Nachdem sich im Falle der erfindungsgemäßen Adsorbentien das aufgepfropfte Polymere auf den inneren und äußeren Oberflächen der eingesetzten Membranfilterbasismaterialien befindet, die aufgrund ihrer flächigen Struktur kurze Diffusionswege bedingen, sind die Adsorptionskapazitäten bei den erfindungsgemäßen Adsorbentien wesentlich höher als diejenigen der bekannten körnigen mikroporösen Adsorbentien oder ähnlicher bekannter Materialien.

10

Ferner stellt die erfindungsgemäß aufgepfropfte Polymer-schicht ein wasserquellbares Gel dar, in dessen Zwischenräume die zu bindenden Moleküle eindringen können. Dadurch wird die Adsorptionskapazität wesentlich gegenüber den bisher bekannten Adsorbentien gesteigert, bei denen nur die Porenoberfläche für die Adsorption zur Verfügung steht.

15

20

Eine typische Ausführungsform eines erfindungsgemäßen mikroporösen Adsorbenses ist durch folgende Daten gekennzeichnet:

Basismaterial: Vliesverstärktes Nylonmembranfilter mit einer nominellen Porengröße von 0,45 µm.

Dicke: 215 µm

25

Durchfluß-

leistung: D (ml/cm² min bar)

für destillier-

tes Wasser 10,9

0,01 M Natriumphosphatpuffer (pH 7) 23,9

30

0,10 M Natriumphosphatpuffer 31,5

1 M Natriumphosphatpuffer 44,1

Bindekapazität

für Lactatdehydro

genase: 450 bis 500 µg/cm²

35

1

Aufgepfropftes Monomeres: Hydroxyethylmethacrylat

Anteil des Pfropfpoly-

meren (bezogen auf Nylon-

5

matrix + Pfropfpolymeres): 31,7 Gew.-%

Verhalten bei

Sterilisation:

Autoklavieren (3 x 1 h bei 121°C): keine Änderung der

10

Lactatdehydrogenase-
bindung

Ethylenoxidbegasung:

keine Änderung der
Lactatdehydrogenase-
bindung

15

Die erfindungsgemäßen mikroporösen Adsorbentien werden in zweckmäßiger Weise in einer Vorrichtung verwendet, wie sie in der DE-OS 39 29 643.1 (Patentanmeldung, die am gleichen Tag wie die vorliegende Anmeldung unter dem internen Bearbeitungszeichen S 4492 beim Deutschen Patentamt eingereicht worden ist) beschrieben wird (vgl. insbesondere das Beispiel 2).

20

Es ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Adsorbentien gegenüber den bekannten, insbesondere körnigen Adsorbentien beispielsweise auf Agarosebasis, besteht darin, daß bei einer Austrocknung des Materials keine Schädigungen, wie zum Beispiel eine drastische Abnahme der Bindungskapazität, zu befürchten sind.

Bei der technischen Anwendung ist es daher nicht erforderlich, das Adsorbens zwischen den einzelnen Einsätzen feucht zu lagern, was mit dem Risiko einer Verkeimung verbunden wäre. Darüber hinaus ist es nicht erforderlich, bei

-7-

1 der Herstellung die kostenintensive Gefriertrocknung
anzuwenden. Es ist vielmehr möglich, das Material auf
herkömmliche Weise thermisch zu trocknen, wobei Temperaturen
bis 110°C problemlos angewandt werden können. Allerdings tritt
5 bei höheren Temperaturen ein gewisser Abfall der
Bindungskapazität ein. Überraschenderweise wurde festgestellt,
daß eine Imprägnierung des Materials mit einer wäßrigen, 2 -
40 %igen Glycerinlösung, vorzugsweise einer 5 - 20 %igen und
besonders bevorzugt einer 10 %igen Lösung, nicht nur der
10 Abfall der Bindungskapazität praktisch vollständig vermieden
wird, sondern darüber hinaus auch die Lagerbeständigkeit ganz
erheblich verbessert wird. Anstelle von Glycerin können auch
andere, in der Technik zur Verhinderung der vollständigen
Austrocknung gebräuchliche Substanzen, wie z.B. Sorbit oder
15 Ethylenglycol eingesetzt werden, doch wird im allgemeinen
Glycerin bevorzugt.

Besonders Überraschend ist die Tatsache, daß ein
Glyceringehalt des erfindungsgemäßen Adsorbens auch seine
20 Lichtbeständigkeit erheblich verbessert. Dies hat insofern
eine große praktische Bedeutung, als die Lichtempfindlichkeit
von Textilfarbstoffen allgemein bekannt ist und ohne besondere
Vorkehrungen, wie die erwähnte Glycerinimprägnierung, eine
Lagerung des Materials schon unter der Einwirkung von
25 sichtbarem Licht und besonders von UV-Strahlung im Laufe von
Wochen und Monaten zu einer deutlichenr Abnahme der
Bindungskapazität führt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.
30

35

1

Beispiel 1

Herstellung eines mikroporösen Adsorbens mit Reactive Blue 2
5 als Farbstoffligand.

Als Basismembranen für die Fixierung von Reactive Blue 2
(Handelsname: Cibacronblau F2GA, Ciba-Geigy) wurden Nylon
6,6-Membranen der nominellen Porengröße 0.45 μ benutzt, die
10 nach dem in der Anmeldung P 39 29 647.4-44 beschriebenen
Verfahren in abgestuften Pfropfgraden mit
Hydroxyethylmethacrylat gepfropft wurden. Die
Pfropfbedingungen sind in Beispiel 7 der genannten Anmeldung
im einzelnen beschrieben.

15

Die Fixierung des Farbstoffliganden erfolgte an einer
Membranbahn von 30 cm Breite in einer Vorrichtung, die in der
Textilindustrie als Jigger bekannt ist und im wesentlichen aus
einer Wanne, die die Behandlungslösung, in diesem Fall die
20 Färbeflotte, aufnimmt, und zwei Walzen besteht, auf die die
Materialbahn wechselseitig auf- und abgewickelt wird. Die hin
und herlaufende Materialbahn wird dabei ständig durch die
Wanne gezogen und somit mit frischer Behandlungslösung in
Kontakt gebracht.

25

Als Färbeflotte wurde eine frisch bereitete wässrige Lösung
von 5% Cibacronblau F2GA, 10 % Harnstoff, 0.3 % Ludigol (BASF)
und 2.18 % Natriumhydroxid verwendet. Die Temperatur wurde auf
23°C gehalten und die Behandlung über einen Zeitraum von 20
30 Stunden durchgeführt. Anschließend wurde die Färbeflotte aus
dem Jigger abgelassen und die Membranbahn, ebenfalls im
Jigger, 30 min mit mehrfach ausgetauschtem RO-Wasser von 60°C
gespült. Im nächsten Spülschritt wurde in gleicher Weise mit
10 %iger Harnstofflösung bei 95°C behandelt und schließlich
35 ein Spülschritt mit kaltem RO-Wasser durchgeführt.

1 Die erhaltenen Membranproben wurden auf ihre Bindekapazität
für Lactatdehydrogenase (LDH) geprüft. Dazu wurde eine
Membranprobe von 25 mm Durchmesser in ein Filtrationsgerät
eingelegt und eine Lösung von 250 µg/ml LDH in 10 mM
5 Phosphatpuffer pH 7 durchfiltriert, wobei die LDH-Aktivität in
Teilmengen des Filtrats bestimmt wurde. Die Filtration wurde
abgebrochen, sobald im Filtrat mehr als 10 % der
Ausgangsaktivität festgestellt wurden. Anschließend wurde die
gesamte im Filtrat befindliche Aktivität ermittelt und aus der
10 Differenz zur Ausgangsaktivität die LDH-Bindungskapazität der
Probe berechnet. Die LDH-Bestimmung erfolgte nach einem
Standardverfahren, das in H.U.Bergmeyer E. Bernt "Methoden der
enzymatischen Analyse", H.U.Bergmeyer (Herausg.), Verlag
Chemie, Weinheim, 2. Aufl.(1970), Seite 533-538,
15 beschrieben ist.

In Fig. 1 sind die Bindungskapazität und die
Durchflußleistung der erhaltenen Affinitätsmembranen in
Abhängigkeit vom Pfropfgrad dargestellt. Es zeigt sich, daß
20 ein bestimmter Mindestpropfgrad, der in dem gewählten
Porengrößenbereich etwa 20 % beträgt, zur Gewährleistung einer
hohen Bindungskapazität erforderlich ist, wobei der Anstieg
der Bindungskapazität von einer Verminderung der
Durchflußleistung begleitet ist.

25

Beispiel 2

Eigenschaften von Adsorbentien mit verschiedenen
Farbstoffliganden.
30

An einer Ausgangsmembrane mit einem Pfropfgrad von 28 %, die
im übrigen den in Beispiel 1 genannten Ausgangsmembranen
entspricht, wurden nach dem ebenfalls in Beispiel 1
beschriebenen Verfahren, bzw. nach einer Abwandlung dieses
35 Verfahrens, verschiedene Reaktivfarbstoffe, deren Eignung als
Affinitätsliganden aus der Literatur bekannt ist, fixiert.

-10-

1 Die erwähnte Abwandlung des Verfahrens wurde im Falle
derjenigen Farbstoffe angewandt, bei denen es sich im
Gegensatz zu dem Monochlortriazinfarbstoff Reactive Blue 2 um
Dichlortriazinfarbstoffe handelt (Reactive Yellow 86, Reactive
5 Brown 10). In diesen Fällen bestand die Färbeflotte aus 7%
Farbstoff, 10 % Harnstoff, 2.5 % Na-Hydrogencarbonat und 2.5 %
Natriumcarbonat.

Obwohl diese Farbstoffliganden eine andere Spezifität als
10 Reactive Blue 2 aufweisen, wurden sie für eine orientierende
Bewertung ebenfalls durch die LDH-Bindung charakterisiert.

Farbstoffligand (R = Reactive)	Durchflußleistung (ml/cm ² .min.bar)	LDH-Bindung (µg/cm ²)
15 R. Yellow 86	14	85
R. Blue 2	12	450
R. Red 120	10	250
20 R. Green 19	15	300

Beispiel 3.

Fixierung von Reactive Blue 2 in Gegenwart von Kochsalz und
25 Trocknung des Adsorbens in Abwesenheit und in Gegenwart von
Glycerin.

Das in Beispiel 1 beschriebene Färbeverfahren wurde
dahingehend abgeändert, daß der Färbeflotte 5 % Natriumchlorid
30 zugesetzt wurde. In Vorversuchen war festgestellt worden, daß
dadurch die Farbstofffixierung erheblich beschleunigt wird. Die
Färbung wurde zweimal je drei Stunden mit jeweils erneuerter
Färbeflotte durchgeführt. Anschließend wurde die Membrane auf
einer Trockentrommel mit einer Oberflächentemperatur von 110°C
35 getrocknet und die LDH-Bindekapazität geprüft. Zur Überprüfung

-11-

- 1 der Lager- und Lichtbeständigkeit der Materialien wurden sie
60 Tage aufbewahrt, und zwar sowohl unter Ausschluß von Licht
als auch unter Lichteinwirkung. Die Lichteinwirkung wurde
dadurch gewährleistet, daß die Proben in einem
5 Polyethylenbeutel an ein Fenster in Südlage geklebt wurden.

LDH-Bindekapazität ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)				
ZEIT Tage	mit GLYZERIN		ohne GLYZERIN	
	Lagerung dunkel	Lagerung hell	Lagerung dunkel	Lagerung hell
0	495		350	
15 30	420	350	360	290
60	410	340	410	140

20

25

30

35

1

Patentansprüche

5

1. Mikroporöses Adsorbens, gekennzeichnet durch ein Membranfilter, dessen äußere und innere Oberflächen mit einer aufgepfropften Schicht aus einem hydroxylgruppenhaltigen, mit einem reaktiven Textilfarbstoff modifizierten Polymeren versehen sind.

10

2. Mikroporöses Adsorbens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Membranfilter aus stickstoffhaltigen Polymeren besteht.

15

3. Mikroporöses Adsorbens nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Membranfilter aus aliphatischen oder aromatischen Polyamiden, Polysulfonamiden, Polyurethanen oder Polymeren besteht, die den Stickstoff nicht in der Hauptkette, sondern in der Seitenkette aufweisen.

20

4. Mikroporöses Adsorbens nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgepfropfte hydroxylgruppenhaltige Polymere aus Hydroxylethylmethacrylat besteht.

25

30

35

5

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro
am 28. Januar 1991 (28.01.91) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-4 durch neue Ansprüche 1-14 ersetzt;
(3 Seiten)]

1. Mikroporöses Adsorbens mit einem reaktiven Textilfarbstoff,
15 g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
 ein Membranfilter, dessen äußere und innere Oberflächen
 mit einer aufgepfropften Schicht aus einem hydroxyl-
 gruppenhaltigen, mit dem reaktiven Textilfarbstoff
20 modifizierten Polymeren versehen sind.
2. Mikroporöses Adsorbens nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß das Membranfilter aus stickstoffhaltigen
 Polymeren besteht.
25
3. Mikroporöses Adsorbens nach den Ansprüchen 1 und 2, da-
 durch gekennzeichnet, daß das Membranfilter aus alipha-
 tischen oder aromatischen Polyamiden, Polysulfonamiden,
 Polyurethanen oder Polymeren besteht, die den Stick-
30 stoff nicht in der Hauptkette, sondern in der Seiten-
 kette aufweisen.
4. Mikroporöses Adsorbens nach den vorhergehenden Ansprü-
 chen, dadurch gekennzeichnet, daß das Membranfilter ein
35 vliesverstärktes Nylonmembranfilter ist.

5. Mikroporöses Adsorbens nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgepfropfte hydroxylgruppenhaltige Polymere aus Hydroxyethylmethacrylat besteht.

5

6. Mikroporöses Adsorbens nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß der reaktive Textilfarbstoff zur gruppenspezifischen Verbindung von Protein geeignet ist.

10

7. Mikroporöses Adsorbens nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der reaktive Farbstoffligand Reactive Blue 2, Reactive Yellow 86, Reactive Brown 10, Reactive Red 120 oder Reactive Green 19 ist.

15

8. Mikroporöses Adsorbens nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, eine Nylon-6,6-Membran mit Hydroxyethylmethacrylat gepfropft und mit Reactive Blue 2 als reaktivem Textilfarbstoff modifiziert ist, und daß das mikroporöse Adsorbens bei einem Pfropfgrad von 20 bis 60 % bei der LDH-Adsorption eine Bindungskapazität von 250 bis 625 µg Enzymprotein/cm² und eine Durchflußleistung von 23 bis 5 ml/cm² x bar x min hat.

20

9. Verfahren zum Herstellen eines mikroporösen Adsorbens gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Membranfilter, dessen äußere und innere Oberflächen mit einer aufgepfropften Schicht aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polymer versehen ist, mit einer wäßrigen basischen Behandlungslösung behandelt, die den Reaktivfarbstoff enthält.

30

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man der Behandlungslösung etwa 5 % Natriumchlorid zugesetzt.

35

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Adsorbens mit einer wäßrigen, 2 bis 40-prozentigen Glycerinlösung imprägniert.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer 5 bis 20-prozentigen Glycerinlösung imprägniert.
- 10 13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Adsorbens mit Ethylenglycol oder Sorbit imprägniert.
- 15 14. Verwendung eines mikroporösen Adsorbens gemäß den vorhergehenden Ansprüchen zur adsorptiven Stofftrennung, insbesondere zur gruppenspezifischen Bindung von Protein, insbesondere Enzym- und Plasmaprotein.

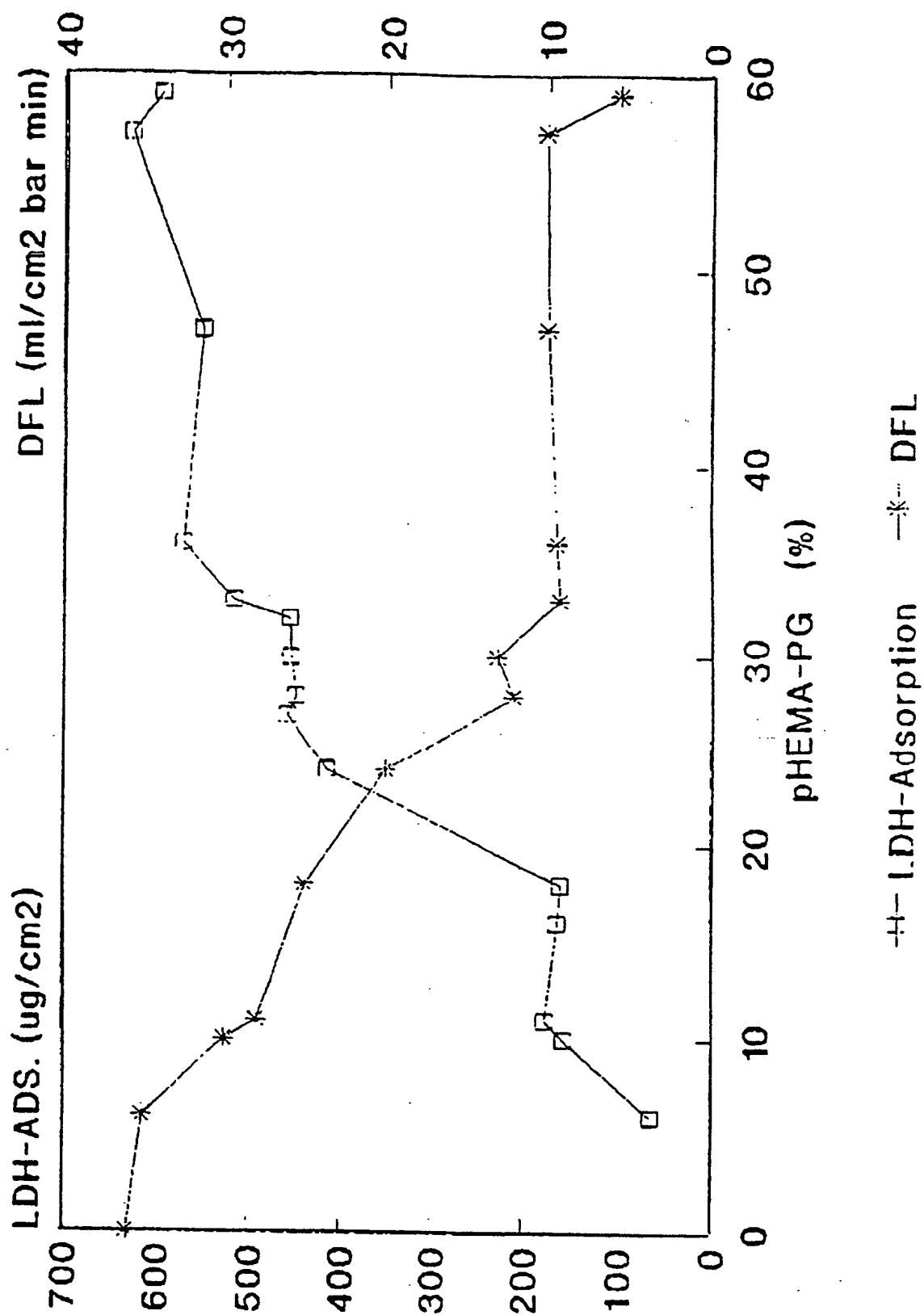
IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Als nächstkommender Stand der Technik wird die EP-A2-111 714 angesehen, die jedoch nach diesseitiger Auffassung nicht neuheitsschädlich ist. Die Druckschrift beschreibt zwar (siehe Seite 21, vorletzter Absatz) einen reaktiven Azofarbstoff, weshalb dieses Merkmal im neuen Anspruch 1 in den Oberbegriff aufgenommen wurde. Nicht offenbart sind jedoch nach diesseitiger Auffassung die Merkmale "gepfropft" sowie "innere und äußere Oberfläche". Im vorliegenden Fall ist unter "innere und äußere Oberfläche" die Gesamtheit aus der Außenoberfläche und der Oberfläche der Poren zu verstehen, wobei die Pfropfung durchgehend über die Außenoberfläche einschließlich der Poren erfolgt. Die Entgegenhaltung spricht jedoch (genauso wie die EP-A2 082 355) von einem Film, der über chemische Bindungen an eine dickere Membran angebunden ist. Ein Film ist aber etwas völlig anderes als die vorstehend erläuterte durchgehende Pfropfung über Außenoberfläche und Poren. Damit wird das beanspruchte mikroporöse Adsorbens nach diesseitiger Auffassung durch den entgegengehaltenen Stand der Technik nicht neuheitsschädlich getroffen.

LDH-Ads. und DFL vs. pHEMA-PG

Is-CC14 - Pflöpfungen, Ligand: R.Blue 2

Ergebnisse mit Jigger-Materialien



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 90/01501

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC⁵ B 01 J 20/32, B 01 D 67/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System

Classification Symbols

IPC⁵

B 01 J, B 01 D

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT¹

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0111714 (ALIGENA) 27 June 1984 see page 1, lines 9-16; page 3, line 3- page 5, line 9; page 9; last paragraph- page 10, line 10; page 13, line 12 - page 14, page 17, lines 12 and 26-27; page 22, lines 8-11; claims 1-28 ---	1-4
X	EP, A, 0082355 (ALIGENA) 29 June 1983 see page 1, lines 10-21; page 18, line 16 - page 21, line 5 ---	1-4
X	US, A, 4336161 (ROSEVEAR) 22 June 1982 see column 9, lines 14-17; column 13, lines 40-52 ---	1-4

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

7 November 1990 (07.11.90)

Date of Mailing of this International Search Report

28 November 1990 (28.11.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y	EP, A, 0129905 (CESKOSLOVENSKA AKAD.) 2 January 1985 see claims 1-12	1-4
Y	EP, A, 0217510 (I.C.I.) 8 April 1987 see page 7, line 31; page 8 lines 5-6 and 10; page 13, lines 13-25	1-4
P	EP, A, 0343387 (YALE UNIVERSITY) 29 November 1989 see pages 21-22; claims 1-21	1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9001501
SA 39744

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 23/11/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.


Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0111714	27-06-84	CH-A- 660852	29-05-87
		JP-A- 59150502	28-08-84
		US-A- 4659474	21-04-87
		US-A- 4889636	26-12-89
EP-A- 0082355	29-06-83	CA-A- 1182258	12-02-85
		JP-A- 58114703	08-07-83
		US-A- 4720345	19-01-88
US-A- 4336161	22-06-82	GB-A- 1574414	03-09-80
		GB-A- 1600241	14-10-81
		US-A- 4335017	15-06-82
EP-A- 0129905	02-01-85	DE-A- 3467304	17-12-87
		US-A- 4634604	06-01-87
EP-A- 0217510	08-04-87	JP-A- 62051654	06-03-87
		US-A- 4851528	25-07-89
EP-A- 0343387	29-11-89	US-A- 4512896	23-04-85
		AU-B- 577276	22-09-88
		AU-A- 2497884	30-08-84
		CA-A- 1207737	15-07-86
		EP-A- 0138841	02-05-85
		FR-A- 2540629	10-08-84
		JP-T- 60501126	18-07-85
		WO-A- 8403055	16-08-84
		US-A- 4601828	22-07-86

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 90/01501**

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ B 01 J 20/32, B 01 D 67/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	B 01 J, B 01 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr
X	EP, A, 0111714 (ALIGENA) 27. Juni 1984 siehe Seite 1, Zeilen 9-16; Seite 3, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 9; Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, Zeile 10; Seite 13, Zeile 12 - Seite 14; Seite 17, Zeilen 12 und 26-27; Seite 22, Zeilen 8-11; Patentansprüche 1-28 ---	1-4
X	EP, A, 0082355 (ALIGENA) 29. Juni 1983 siehe Seite 1, Zeilen 10-21; Seite 18, Zeile 16 - Seite 21, Zeile 5 ---	1-4
X	US, A, 4336161 (ROSEVEAR) 22. Juni 1982 siehe Spalte 9, Zeilen 14-17; Spalte 13, Zeilen 40-52 --- ./.	1-4
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zu Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung in einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. November 1990		28. 11. 90
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		R.J. Eernisse 

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A, 0129905 (CESKOSLOVENSKA AKAD.) 2. Januari 1985 see Patentansprüche 1-12 ---	1-4
Y	EP, A, 0217510 (I.C.I.) 8. April 1987 seihe Seite 7, Zeile 31; Seite 8, Zeilen 5-6 und 10; Seite 13, Zeilen 13-25 ---	1-4
P	EP, A, 0343387 (YALE UNIVERSITY) 29. November 1989 seihe Seiten 21-22; Ansprüche 1-21 -----	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001501
SA 39744

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 23/11/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0111714	27-06-84	CH-A- 660852	29-05-87
		JP-A- 59150502	28-08-84
		US-A- 4659474	21-04-87
		US-A- 4889636	26-12-89
EP-A- 0082355	29-06-83	CA-A- 1182258	12-02-85
		JP-A- 58114703	08-07-83
		US-A- 4720345	19-01-88
US-A- 4336161	22-06-82	GB-A- 1574414	03-09-80
		GB-A- 1600241	14-10-81
		US-A- 4335017	15-06-82
EP-A- 0129905	02-01-85	DE-A- 3467304	17-12-87
		US-A- 4634604	06-01-87
EP-A- 0217510	08-04-87	JP-A- 62051654	06-03-87
		US-A- 4851528	25-07-89
EP-A- 0343387	29-11-89	US-A- 4512896	23-04-85
		AU-B- 577276	22-09-88
		AU-A- 2497884	30-08-84
		CA-A- 1207737	15-07-86
		EP-A- 0138841	02-05-85
		FR-A- 2540629	10-08-84
		JP-T- 60501126	18-07-85
		WO-A- 8403055	16-08-84
		US-A- 4601828	22-07-86

EPO FORM P0473

This Page Blank (uspto)